

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-299312

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C23C 2/02
C23C 2/06
C23C 2/12
C23C 28/02

(21)Application number : 05-088259

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 15.04.1993

(72)Inventor : OKUMURA KAZUO
TANIGAWA MASAKI
KAJITA TOMIO

(54) SURFACE-TREATED STEEL MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE
AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a Zn-Al alloy plated steel material excellent in corrosion resistance.

CONSTITUTION: A steel material is dipped in a molten metal consisting of 0.1-20wt.% Al and the balance essentially Zn to form an Fe-Al intermetallic compd. layer having $\leq 1\mu\text{m}$ thickness at the interface between the steel material and the resulting plating layer and then a coating film consisting of 20-80wt.% Al and the balance essentially Zn is formed by dipping the steel material in a molten metal consisting of 20-80wt.% Al and the balance essentially Zn. The objective surface-treated steel material is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP406299312A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06299312 A

TITLE: SURFACE-TREATED STEEL MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION
RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: October 25, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKUMURA, KAZUO

TANIGAWA, MASAKI

KAJITA, TOMIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KOBE STEEL LTD

N/A

APPL-NO: JP05088259

APPL-DATE: April 15, 1993

INT-CL (IPC): C23C002/02, C23C002/06 , C23C002/12 , C23C028/02

US-CL-CURRENT: 427/433

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a Zn-Al alloy plated steel material excellent in corrosion resistance.

CONSTITUTION: A steel material is dipped in a molten metal consisting of 0.1-20wt.% Al and the balance essentially Zn to form an Fe-Al intermetallic compd. layer having $\leq 1 \mu\text{m}$ thickness at the interface between the steel material and the resulting plating layer and then a coating film consisting of 20-80wt.% Al and the balance essentially Zn is formed by dipping the steel material in a molten metal consisting of 20-80wt.% Al and the balance essentially Zn. The objective surface-treated steel material is obtd.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Surface-treated-steel material which is excellent in the corrosion resistance which has the intermetallic-compound layer which becomes an interface with the steel materials which are base materials from Fe-aluminum with a thickness of 1 micrometer or less, and has the coat with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc on it.

[Claim 2] The manufacture approach of the surface-treated-steel material which is excellent in the corrosion resistance according to claim 1 characterized by being immersed into the molten metal with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc after immersing steel materials into the molten metal with which 0.1 - 20 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc and making a Fe-aluminum intermetallic-compound layer with a thickness of 1 micrometer or less form in the interface of steel materials and a plating layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface-treated-steel material which is excellent in the corrosion resistance which can be widely used in various industrial fields, and its manufacture approach including building materials.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, a galvanization is given to the front face of iron steel parts, such as a steel plate and steel wire, improving the corrosion resistance of an iron steel part is performed widely, and such galvanization steel materials are used for the application even with current [broad]. However, in the heavy industry area strongly influenced [such whose galvanization steel materials are also especially influenced strongly of a sea salt particle with diversification of an operating environment in recent years] of a seashore zone, acid rain, etc., the case where the corrosion resistance of a galvanization is inadequate has arisen.

[0003] The zinc-aluminum alloy plating steel materials which excel the conventional galvanization in corrosion resistance are developed by making this present condition into a background, and the amount used is increasing every year. Since the zinc-aluminum alloy plating containing 20 - 80 % of the weight of aluminum combines and has the effectiveness of the passive state coat of the sacrifice corrosion prevention ability to the steel of a galvanization, and aluminum plating, it shows the outstanding corrosion resistance.

[0004] By the way, a Fe-aluminum alloy layer generates to an interface with the steel materials which are base materials at the zinc-aluminum alloy plating containing 20 - 80 % of the weight of aluminum. Since this Fe-aluminum alloy layer is hard and it is weak, if an alloy layer grows thickly, the workability of a plating steel plate will deteriorate remarkably. Therefore, added about 3% of Si of an aluminum content, the Fe-aluminum-Si alloy layer thin to an interface with a steel plate base was made to form during a plating bath conventionally, and growth of a Fe-aluminum alloy layer is controlled.

[0005] However, according to such a conventional approach, added Si will be contained not only the inside of an alloy layer but in a plating layer, and Si in a plating layer will be segregated to the dendrite of aluminum richness, and the interface of the phase between dendrites of Zn richness as an Si grain. The origin of corrosion is easy to come, Si grain serves as a cathode, and Si grain which segregated promotes the elution of the zinc near the Si grain, and promotes advance of the local corrosion of a plating layer. If the local corrosion of such a plating layer reaches even a steel plate base, it not only becomes an exterior problem, but punctiform rust will be generated and many problems, such as degradation of plating adhesion, will arise.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to solve a problem in the conventional zinc-aluminum alloy plating processing steel materials which was mentioned above, and it aims at offering the surface-treated-steel material which is excellent in corrosion resistance, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The surface-treated-steel material which is excellent in the corrosion resistance by this invention is characterized by having the intermetallic-compound layer which becomes an interface with the steel materials which are base materials from Fe-aluminum with a thickness of 1 micrometer or less, and having the coat with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc on it.

[0008] Such surface-treated-steel material can be obtained by being immersed into the molten metal with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc, after immersing steel materials according to this invention into the molten metal with which 0.1 - 20 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc and making a Fe-aluminum intermetallic-compound layer with a thickness of 1 micrometer or less form in the interface of steel materials and a plating layer.

[0009] According to this invention, the intermetallic-compound layer which consists of above-mentioned Fe-aluminum turns into a barrier layer to diffusion of the iron from the steel materials which are base materials, and controls too much growth of the Fe-aluminum alloy which has a bad influence on workability, and a Zn-Fe alloy. Furthermore, while a Fe-aluminum intermetallic-compound layer also becomes the barrier to a corrosion factor and raising corrosion resistance, in order to stick firmly with both of the plating layer which is the steel plate and the upper layer which are a base material, it has effectiveness also to plating adhesion. However, since itself of the intermetallic-compound layer which consists of Fe-aluminum is also hard, it is weak and a processing student will deteriorate if the thickness exceeds 1 micrometer, according to this invention, it is necessary to set to 1 micrometer or less thickness of the intermetallic-compound layer which consists of Fe-aluminum.

[0010] In the plating steel materials by this invention, the upper layer is a coat layer which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially become from zinc. The dendrite and zinc of richness of aluminum consist of a dendrite phase of richness, and this coat layer has the corrosion resistance which was variously excellent also in the bottom of various thing environments with the sacrifice corrosion prevention ability of the passive state coat of aluminum, and zinc. When the corrosion resistance improvement by the passivation of aluminum cannot be expected when there is less content of the aluminum in a coat layer than 20 % of the weight, and exceeding 80 % of the weight, the sacrifice corrosion prevention ability to steel disappears. Therefore, according to this invention, in order to combine and have the sacrifice corrosion prevention ability of a passive state coat and zinc, it is necessary to make content of the aluminum in a coat into 20 - 80 % of the weight. Furthermore, according to this invention, since Si is not contained in the above-mentioned enveloping layer, Si grain which is easy to serve as an origin of local corrosion does not segregate, but the corrosion resistance and adhesion which local corrosion did not advance in this way and were excellent in the above-mentioned coat layer over the long period of time are maintained.

[0011] Below, the manufacture approach of the surface-treated-steel material which is excellent in corrosion resistance by this invention which was described above is explained. After making steel materials into clarification by the usual approach learned conventionally first in this invention, The melting metal bath with which 0.1 - 20 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist this of zinc (this is hereafter called first bath.) The melting metal bath with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc the steel materials which were made to form a Fe-aluminum intermetallic-compound layer with a thickness of 1 micrometer or less in the interface of steel materials and a plating layer, and were subsequently processed in this way by being immersed in inside (it is hereafter called the second bath.) It can obtain by being immersed.

[0012] In this invention, cleaning, flux processing, gas reduction processing, etc. remove a part for the fats and oils on the front face of steel materials, dirt, and an oxide skin, and if the approach of making steel materials clarification is an approach that an activity front face can be obtained, it is not limited especially and can depend them on the usual approach learned conventionally. In the presentation of the first bath, in this invention, 0.1 - 20% of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc. When there is less content of the aluminum in a melting bath than 0.1 % of the weight, growth of

the Zn-Fe alloy layer by the reaction of iron and zinc is promoted, on the other hand, when the content of aluminum exceeds 20 % of the weight, growth of a Fe-aluminum intermetallic-compound layer becomes excessive, it becomes impossible to carry out 1 micrometer of the thickness, and both the workability of plating steel materials is degraded remarkably in this way. Therefore, according to this invention, the content of the aluminum under first bath needs to make it 0.1 - 20% of the weight of the range.

[0013] Moreover, during the first bath, the third element of addition other than aluminum and zinc, such as unescapable impurities, such as iron, and lead, antimony, may be contained. Although these third elements are immersed in the first bath in steel materials and it does not become especially a problem in a formation ***** process about a Fe-aluminum intermetallic-compound layer, when the third element of the above mixes in the second bath, effect harmful to the corrosion resistance of plating steel materials etc. may be done. Therefore, as for the third element of the above, in a useful bath, it is desirable to stop to 0.1 or less % of the weight.

[0014] After immersing steel materials in the first bath and forming a Fe-aluminum intermetallic-compound layer, the coat layer to which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially become the upper layer of a Fe-aluminum intermetallic-compound layer from zinc is made to form by pulling up steel materials from the first bath, and subsequently to the second bath being immersed according to this invention. As for the presentation of this second bath, 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc.

[0015] When there is less content of the aluminum in the second bath than 20 % of the weight, the corrosion resistance improvement by the passive state coat of aluminum is not expected, but on the other hand, when exceeding 80 % of the weight, the sacrifice corrosion prevention ability to steel disappears. Therefore, in this invention, in order to have corrosion resistance improvement effectiveness and sacrifice corrosion prevention ability by the passive state coat and to discover the outstanding corrosion resistance, it is required to make content of the aluminum under second bath into 20 - 80% of the weight of the range.

[0016] In this invention, since the Fe-aluminum intermetallic compound which is a barrier layer to iron diffusion is made to form before being immersed in the second bath, in a conventional method, it is not necessary to add the third element, such as silicon added in order to control too much growth of a Fe-aluminum intermetallic-compound layer, during the second bath. Therefore, in the coat layer which essentially consists of zinc, the third element, such as silicon, is not contained but 20 - 80% of the weight of the aluminum which is the upper layer of the surface treated steel sheet by this invention, and the remainder can obtain the surface treated steel sheet with which advance of local corrosion does not take place in this way.

[0017] When according to this invention this is pulled up from the first bath after steel materials were immersed in the first bath, the coat layer of a presentation of the first bath is formed in the upper layer of a Fe-aluminum intermetallic-compound layer. When this coat layer is immersed in the second bath, it is eluted, and instead, the coat layer of the second bath presentation is formed. Therefore, although there is especially no need of removing the coat layer membrane layer of the first bath presentation formed by the first bath before being immersed in the second bath, since the first bath component may mix in the second bath and presentation control of the second bath may become complicated In this invention, it is desirable to remove the coat layer of the first bath component formed by the first bath before the second bath immersion.

[0018] Thus, what is necessary is not to be limited to especially these and just to choose suitably as an approach for removing the coat layer of the first bath component formed by the first bath before the second bath immersion, although the gas extracting method, mechanical grinding, chemical etching, etc. can be illustrated. Furthermore, what is necessary is not to limit especially plating conditions, such as plating bath temperature and board temperature, in the case of which [at the time of the second bath immersion], and just to perform them in this invention, according to the usual approach learned conventionally at the time of the first bath immersion.

[0019]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. In the following each example and examples of a comparison, after each carried out clarification of the aluminum killed cold rolled sheet steel with a thickness of 0.77mm by the usual approach learned conventionally as a base material, it processed with batch type hot-dipping equipment on the conditions which showed this in Table 1, and considered as surface treatment material. About the obtained sample, the following corrosion resistance tests and workability tests were performed.

The cross cut which reaches a corrosion resistance test steel plate front face even at a base material was given, the salt spray test was performed by having made it into the sample according to JISZ-2371, and the time amount to rust generating estimated.

Adhesion bending of the workability test steel plate was carried out, the crack initiation situation of the processing section was observed visually, and it estimated "Be alike to that extent."

[0020] The above-mentioned test evaluation result of each example and the example of a comparison was shown in Table 2. According to this invention, each surface-treated-steel material obtained according to examples 1-17 is excellent in the both sides of corrosion resistance and workability so that clearly from Table 2. However, silicon is added during the examples 1-6 of a comparison with which the conditions which the aluminum content under the first bath or second bath specifies by this invention are not filled, and a bath, and all are [in / both corrosion resistance and workability] inferior in one side according to the examples 7-9 of a comparison which are the conventional methods which process in one bath. In addition, since the example 1 of a comparison has the low aluminum concentration under first bath, a Fe-aluminum intermetallic-compound layer is not checked, but the Zn-Fe alloy layer is growing superfluously.

[0021]

[Table 1]

| | 第一浴浸漬処理 | | | | | 第一浴浸漬後処理 | 第二浴 | | | | |
|------|-----------------------|---------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------------------|--------|-----------|-----------|-------------|
| | A ₂ (%) | 添加第三元素 | 浴温 (℃) | 板温 (℃) | 浸漬時間 (秒) | | A ₂ (%) | 添加第三元素 | 浴温 (%) | 板温 (%) | 浸漬時間 (秒) |
| 実施例1 | 0.1 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| | 1 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| | 5 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| | 20 | 無し | 500 | 520 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 5 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 20 | 無し | 500 | 520 | 2 |
| 6 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 50 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 7 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 70 | 無し | 550 | 670 | 2 |
| 8 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 80 | 無し | 550 | 670 | 2 |
| 9 | 0.15 | 0.02%Pb | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 10 | 0.15 | 0.02%Sb | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 11 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 5 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 12 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 65 | 無し | 600 | 620 | 1 |
| 13 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 5 |
| 14 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 10 |
| 15 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 気体絞り | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 16 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | | 化学的エッチング 機械的研削 | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 17 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 比較例1 | 0.05 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| | 30 | 無し | 520 | 540 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 2 | 50 | 無し | 600 | 620 | 2 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 | 2 |
| 3 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 15 | 無し | 500 | 520 | 2 |
| 4 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 85 | 無し | 650 | 670 | 2 |
| 5 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 90 | 無し | 670 | 690 | 2 |
| 6 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 2 | 無し | 55 | 0.5%Si | 600 | 620 | 2 |
| 7 | | | | | | 無し | 55 | 1.5%Si | 600 | 620 | 2 |
| 8 | | | | | | | 55 | 5.0%Si | 500 | 620 | 2 |
| 9 | | | | | | | 55 | | | | |

[0022]

[Table 2]

| | めっき付着量 (g/m^2) | Fe-Al 金属間化合物層 厚さ (μm) | めっき層中 Al% | めっき層中 Si% | 耐食性 | 加工性 |
|-------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|-----|-----|
| 実施例 1 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 2 | 8.0 | 0.3 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 3 | 8.0 | 0.5 | 5.6 | 0 | ◎ | ○ |
| 4 | 8.0 | 1 | 5.8 | 0 | ◎ | ○ |
| 5 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 6 | 8.0 | 0.2 | 2.0 | 0 | ○ | ◎ |
| 7 | 8.0 | 0.2 | 5.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 8 | 8.0 | 0.2 | 7.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 9 | 8.0 | 0.2 | 8.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 10 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 11 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 12 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 13 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 14 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 15 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 16 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 17 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 比較例 1 | 8.0 | — (Zn-Fe合金層生成) | 5.5 | 0 | ◎ | × |
| 2 | 8.0 | 2 | 6.0 | 0 | ◎ | × |
| 3 | 8.0 | 5 | 6.2 | 0 | ◎ | × |
| 4 | 8.0 | 0.2 | 1.5 | 0 | × | ◎ |
| 5 | 8.0 | 0.2 | 8.7 | 0 | × | △ |
| 6 | 8.0 | 0.5 | 9.2 | 0 | × | △ |
| 7 | 8.0 | 3 | 6.0 | 1.0 | △ | × |
| 8 | 8.0 | 2 | 6.0 | 2.0 | △ | × |
| 9 | 8.0 | 1.5 | 5.7 | 5.5 | △ | △ |

[0023] The corrosion-resistant valuation basis is as follows.

○ Rust generating more than 1000-hour ○ The rust generating 800 - 1000-hour ** rust generating 500 - 800 hour x The 500 or less hour workability valuation basis of rust generating is as follows.

[0024] ○ Processing-section-crack-initiation-less ○ processing section crack initiation a few -- x in ** processing section crack initiation Processing section crack initiation size [0025]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the surface-treated-steel material which is excellent in corrosion resistance can be obtained by making the intermetallic-compound layer which becomes an interface with the steel materials which are base materials from Fe-aluminum with a thickness of 1 micrometer or less form, and making the coat with which 20 - 80 % of the weight of aluminum and the remainder essentially consist of zinc form as the upper layer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-299312

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 3 C | 2/02 | | | |
| | 2/06 | | | |
| | 2/12 | | | |
| | 28/02 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-88259

(22)出願日 平成5年(1993)4月15日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 奥村 和生

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222
番地1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区
内

(72)発明者 谷川 正樹

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222
番地1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区
内

(74)代理人 弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性にすぐれる表面処理鋼材及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】耐食性にすぐれる亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼材及びその製造方法を提供することにある。

【構成】基材である鋼材との界面に厚さ1μm以下のFe-Alよりなる金属間化合物層を有し、その上にアルミニウム20~80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜を有する。このような表面処理鋼材は、アルミニウム0.1~20重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に鋼材を浸漬し、鋼材とめっき層との界面に厚さ1μm以下のFe-Al金属間化合物層を形成させた後、アルミニウム20~80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に浸漬することによって得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材である鋼材との界面に厚さ1 μ m以下のFe-A1よりなる金属間化合物層を有し、その上にアルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜を有する耐食性にすぐれる表面処理鋼材。

【請求項2】アルミニウム0.1～20重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に鋼材を浸漬し、鋼材とめっき層との界面に厚さ1 μ m以下のFe-A1金属間化合物層を形成させた後、アルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に浸漬することを特徴とする請求項1記載の耐食性にすぐれる表面処理鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、建材をはじめ、種々の産業分野において広く用いることができる耐食性にすぐれる表面処理鋼材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、鋼板や鋼線等の鉄鋼製品の表面に亜鉛めっきを施し、鉄鋼製品の耐食性を改善することは広く行なわれており、現在でも、幅広い用途にそのような亜鉛めっき鋼材が用いられている。しかし、近年、そのような亜鉛めっき鋼材も、使用環境の多様化に伴い、特に、海塩粒子の影響を強く受ける海岸地帯や酸性雨等の影響を強く受ける重工業地帯等において、亜鉛めっきの耐食性では不十分な場合が生じている。

【0003】かかる現状を背景として、従来の亜鉛めっきよりも耐食性にすぐれる亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼材が開発され、年々、その使用量が增大している。アルミニウム20～80重量%を含む亜鉛-アルミニウム合金めっきは、亜鉛めっきの鋼に対する犠牲防食能とアルミニウムめっきの不動態被膜の効果を併せ有するので、すぐれた耐食性を示す。

【0004】ところで、アルミニウム20～80重量%を含む亜鉛-アルミニウム合金めっきには、基材である鋼材との界面にFe-A1合金層が生成する。このFe-A1合金層は硬くて脆いために、合金層が厚く成長すると、めっき鋼板の加工性が著しく劣化する。従って、従来より、めっき浴中にアルミニウム含量の3%程度のSiを添加し、鋼板素地との界面に薄いFe-A1-Si合金層を形成させて、Fe-A1合金層の成長を抑制している。

【0005】しかし、このような従来の方法によれば、添加したSiが合金層中のみならず、めっき層中にも含まれることとなり、めっき層中のSiは、Si粒として、Al富有の樹枝状晶とZn富有の樹枝状晶間相の界面に偏析することになる。偏析したSi粒は、腐食の起点となりやすく、Si粒がカソードとなり、Si粒近傍の亜鉛の溶出を促進し、めっき層の局所的な腐食の進行を助長する。このようなめっき層の局所的な腐食が鋼板

素地にまで達すると、点状の錆が発生し、外觀上問題となるだけでなく、めっき密着性の劣化等、多くの問題が起こる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の亜鉛-アルミニウム合金めっき処理鋼材における上述したような問題を解決するためになされたものであって、耐食性にすぐれる表面処理鋼材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による耐食性にすぐれる表面処理鋼材は、基材である鋼材との界面に厚さ1 μ m以下のFe-A1よりなる金属間化合物層を有し、その上にアルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜を有することを特徴とする。

【0008】このような表面処理鋼材は、本発明に従って、アルミニウム0.1～20重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に鋼材を浸漬し、鋼材とめっき層との界面に厚さ1 μ m以下のFe-A1金属間化合物層を形成させた後、アルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属中に浸漬することによって得ることができる。

【0009】本発明によれば、上記Fe-A1よりなる金属間化合物層は、基材である鋼材からの鉄の拡散に対するバリア層となり、加工性に悪影響を及ぼすFe-A1合金及びZn-Fe合金の過度の成長を抑制する。更に、Fe-A1金属間化合物層は、腐食因子に対するバリアにもなり、耐食性を向上させると共に、基材である鋼板と上層であるめっき層の両者と強固に密着するため、めっき密着性に対しても、効果を有するものである。しかし、Fe-A1よりなる金属間化合物層は、それ自体も硬くて脆いために、その厚さが1 μ mを超えると、加工性が劣化するので、本発明によれば、Fe-A1よりなる金属間化合物層の厚さは1 μ m以下にする必要がある。

【0010】本発明によるめっき鋼材において、上層は、アルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜層である。この被膜層はアルミニウムが富有の樹枝状晶と亜鉛が富有の樹枝状晶相よりなり、アルミニウムの不動態被膜と亜鉛の犠牲防食能によって、種々多様な環境下でもすぐれた耐食性を有する。被膜層中のアルミニウムの含有率が20重量%よりも少ないときは、アルミニウムの不動態化による耐食性の向上が期待できず、また、80重量%を越えるときは、鋼に対する犠牲防食能が消失する。従って、本発明によれば、不動態被膜と亜鉛の犠牲防食能を併せ有するためには、被膜中のアルミニウムの含有率を20～80重量%とする必要がある。更に、本発明によれば、上記被覆層中にはSiが含まれないので、局所的な腐食の起点となりやすいSi粒が偏析しておらず、かくして、局所的な腐食

が進行することがなく、長期にわたって上記被膜層のすぐれた耐食性と密着性が維持される。

【0011】以下に、本発明による上記したような耐食性にすぐれた表面処理鋼材の製造方法について説明する。本発明においては、まず、鋼材を従来より知られている通常の方法にて清浄にした後、これをアルミニウム0.1～20重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属浴（以下、これを第一浴という。）中に浸漬することにより、鋼材とめっき層との界面に厚さ1μm以下のFe-A1金属間化合物層を形成させ、次いで、このように処理した鋼材をアルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる熔融金属浴（以下、第二浴という。）に浸漬することによって得ることができる。

【0012】本発明において、鋼材を清浄にする方法は、脱脂、フラックス処理、ガス還元処理等、鋼材表面の油脂分、汚れ、酸化被膜を除去して、活性な表面を得ることができる方法であれば、特に限定されるものではなく、従来より知られている通常の方法によることができる。本発明において、第一浴の組成は、0.1～20重量%のアルミニウムと残部は本質的に亜鉛よりなる。熔融浴におけるアルミニウムの含有率が0.1重量%よりも少ないときは、鉄と亜鉛との反応によるZn-Fe合金層の成長が促進され、一方、アルミニウムの含有率が20重量%を超えるときは、Fe-A1金属間化合物層の成長が過度になり、その厚さを1μmすることができなくなり、かくして、共にめっき鋼材の加工性を著しく劣化させる。従って、本発明によれば、第一浴中のアルミニウムの含有率は0.1～20重量%の範囲にすることが必要である。

【0013】また、第一浴中には、アルミニウム、亜鉛の他に、鉄等の不可避的不純物や、鉛、アンチモン等の添加第三元素が含まれている場合がある。これら第三元素は、鋼材を第一浴に浸漬し、Fe-A1金属間化合物層を形成させる工程においては特に問題とはならないが、上記第三元素が第二浴に混入した場合は、めっき鋼材の耐食性等に有害な影響を及ぼすこともある。従って、上記第三元素は、有用浴において、0.1重量%以下に抑えることが望ましい。

【0014】本発明によれば、鋼材を第一浴に浸漬して、Fe-A1金属間化合物層を形成した後、鋼材を第一浴から引上げ、次いで、第二浴に浸漬することによって、Fe-A1金属間化合物層の上層にアルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜層を形成させる。この第二浴の組成は、アルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる。

【0015】第二浴におけるアルミニウムの含有率が20重量%よりも少ないときは、アルミニウムの不動態被膜による耐食性の向上が期待されず、一方、80重量%を超えるときは、鋼に対する犠牲防食能が消失する。従って、本発明においては、不動態被膜による耐食性の向

上効果と犠牲防食能を合わせ持ち、すぐれた耐食性を発現するためには、第二浴中におけるアルミニウムの含有率を20～80重量%の範囲とすることが必要である。

【0016】本発明においては、第二浴に浸漬する前に、鉄の拡散に対するバリア層であるFe-A1金属間化合物を形成させているので、従来法においては、Fe-A1金属間化合物層の過度の成長を抑制するために添加していたケイ素等の第三元素を第二浴に加える必要がない。従って、本発明による表面処理鋼板の上層である20～80重量%のアルミニウムと残部は本質的に亜鉛よりなる被膜層中には、ケイ素等の第三元素が含まれず、かくして、局部的な腐食の進行の起こらない表面処理鋼板を得ることができる。

【0017】本発明によれば、鋼材を第一浴に浸漬した後、これを第一浴から引き上げた際に、Fe-A1金属間化合物層の上層に第一浴の組成相当の被膜層が形成される。この被膜層は、第二浴に浸漬した際に溶出し、代わって、第二浴組成相当の被膜層が形成される。従って、第二浴に浸漬する前に、第一浴で形成された第一浴組成相当の被膜層を除去しておく必要は特にないが、第二浴に第一浴成分が混入し、第二浴の組成制御が煩雑になる可能性もあるので、本発明においては、第二浴浸漬前に第一浴で形成された第一浴成分相当の被膜層を除去しておくことが望ましい。

【0018】このように、第二浴浸漬前に第一浴で形成された第一浴成分相当の被膜層を除去するための方法としては、気体絞り法、機械的研削、化学的エッチング等を例示することができるが、しかし、これらに特に限定されるものではなく、適宜に選択すればよい。更に、本発明においては、めっき浴温、板温等のめっき条件は、第一浴浸漬時、第二浴浸漬時のいずれの場合においても、特に限定されるものではなく、従来より知られている通常の方法に従って行なえばよい。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下の各実施例及び比較例においては、いずれも基材として厚さ0.77mmのアルミキルド冷延鋼板を従来より知られている通常の方法にて清浄した後、これを表1に示した条件にてバッチ式溶融めっき装置により処理して、表面処理材とした。得られた試料について、以下の耐食性試験及び加工性試験を行なった。

耐食性試験

鋼板表面に基材にまで至るクロスカットを施し、それを試料として、JIS Z-2371に準じて塩水噴霧試験を行ない、赤錆発生までの時間によって評価した。

加工性試験

鋼板を密着曲げ加工し、加工部の亀裂の発生状況を目視で観察し、その程度によって評価した。

【0020】表2に各実施例及び比較例の上記試験評価

結果を示した。表2から明らかなように、本発明に従って、実施例1～17によって得られた表面処理鋼材は、いずれも耐食性及び加工性の双方にすぐれている。しかし、第一浴又は第二浴中のアルミニウム含有率が本発明にて規定する条件を満たさない比較例1～6や、浴中にケイ素を添加し、一浴にて処理を行なう従来法である比較例7～9によれば、いずれも耐食性及び加工性の両方*

*において、又は一方が劣っている。尚、比較例1は、第一浴中のアルミニウム濃度が低いため、Fe-Al金属間化合物層が確認されず、Zn-Fe合金層が過剰に成長している。

【0021】

【表1】

| | 第一浴浸漬処理 | | | | 第一浴浸漬後処理 | 第二浴 | | | |
|------|------------|---------|-----------|-----------|----------|------------|--------|-----------|-----------|
| | A 2 (%) | 添加第三元素 | 浴温 (℃) | 板温 (℃) | | A 2 (%) | 添加第三元素 | 浴温 (℃) | 板温 (℃) |
| 実施例1 | 0.1 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 2 | 1 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 3 | 5 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 4 | 20 | 無し | 500 | 520 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 5 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 20 | 無し | 500 | 520 |
| 6 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 50 | 無し | 600 | 620 |
| 7 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 70 | 無し | 650 | 670 |
| 8 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 80 | 無し | 650 | 670 |
| 9 | 0.15 | 0.02%Pb | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 10 | 0.15 | 0.02%Sb | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 11 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 12 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 13 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 14 | 0.16 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 15 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 気体酸欠 | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 16 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 化学的エッチング | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 17 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 機械的研削 | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 比較例1 | 0.05 | 無し | 450 | 470 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 2 | 30 | 無し | 520 | 540 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 3 | 50 | 無し | 600 | 620 | 無し | 55 | 無し | 600 | 620 |
| 4 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 15 | 無し | 500 | 520 |
| 5 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 85 | 無し | 650 | 670 |
| 6 | 0.15 | 無し | 450 | 470 | 無し | 90 | 無し | 670 | 690 |
| 7 | | | | | | 55 | 0.5%Si | 600 | 620 |
| 8 | | | | | | 55 | 1.5%Si | 600 | 620 |
| 9 | | | | | | 55 | 5.0%Si | 600 | 620 |

【0022】

※ ※【表2】

| | 7 | | 8 | | | |
|-------|-----------------------|---------------------------------|--------------|--------------|-----|-----|
| | めっき付着量 (g/m^2) | Fe-Al 金属間化合物層 厚さ (μm) | めっき層中 Al% | めっき層中 Si% | 耐食性 | 加工性 |
| 実施例 1 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 2 | 8.0 | 0.3 | 5.6 | 0 | ◎ | ○ |
| 3 | 8.0 | 0.5 | 5.6 | 0 | ◎ | ○ |
| 4 | 8.0 | 1 | 5.8 | 0 | ◎ | ○ |
| 5 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 6 | 8.0 | 0.2 | 2.0 | 0 | ○ | ◎ |
| 7 | 8.0 | 0.2 | 5.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 8 | 8.0 | 0.2 | 7.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 9 | 8.0 | 0.2 | 8.0 | 0 | ◎ | ○ |
| 10 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 11 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 12 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 13 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 14 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 15 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 16 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 17 | 8.0 | 0.2 | 5.5 | 0 | ◎ | ○ |
| 比較例 1 | 8.0 | — (Zn-Fe合金層生成) | 5.5 | 0 | ◎ | × |
| 2 | 8.0 | 2 | 6.0 | 0 | ◎ | × |
| 3 | 8.0 | 5 | 6.2 | 0 | ◎ | × |
| 4 | 8.0 | 0.2 | 1.5 | 0 | × | ◎ |
| 5 | 8.0 | 0.2 | 8.7 | 0 | × | △ |
| 6 | 8.0 | 0.5 | 9.2 | 0 | × | △ |
| 7 | 8.0 | 3 | 6.0 | 1.0 | △ | × |
| 8 | 8.0 | 2 | 6.0 | 2.0 | △ | × |
| 9 | 8.0 | 1.5 | 5.7 | 5.5 | △ | △ |

【0023】耐食性評価基準は、次のとおりである。

- ◎ 赤錆発生1000時間以上
 - 赤錆発生800～1000時間
 - △ 赤錆発生500～800時間
 - ×
- 加工性評価基準は、次のとおりである。

【0024】◎ 加工部亀裂発生無し

- 加工部亀裂発生少し
- △ 加工部亀裂発生中

*× 加工部亀裂発生大

【0025】

- 【発明の効果】以上のように、本発明によれば、基材である鋼材との界面に厚さ1 μm 以下のFe-Alよりなる金属間化合物層を形成させ、その上層として、アルミニウム20～80重量%と残部が本質的に亜鉛よりなる被膜を形成させることによって、耐食性にすぐれる表面処理鋼材を得ることができる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 梶田 富男
兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222
番地1株式会社神戸製鋼所加古川研究地区
内